

4

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-321148  
(43)Date of publication of application : 07.12.1993

(51)Int.Cl.

D06M 15/05  
// D06M 23/08

(21)Application number : 04-117602  
(22)Date of filing : 11.05.1992

(71)Applicant : ASAHI KASEI TEXTILES LTD  
(72)Inventor : NAKAGAWA YUKIO  
HARA HIROICHI

## (54) COMPOSITE SHEET

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a composite sheet having powder-touch and excellent moisture-permeability and water-proofness and composed of a textile structure and a resin film containing microcrystalline cellulose powder having particle diameter smaller than a specific level.

CONSTITUTION: A textile structure such as woven, knit or nonwoven fabric composed of natural fiber, synthetic fiber, etc., is subjected to water-repelling treatment and coated with a coating solution produced by adding microcrystalline cellulose powder having particle diameter of  $\leq 50\mu\text{m}$  (especially  $5-15\mu\text{m}$ ) to a resin solution capable of forming a film of a resin such as polyurethane resin or acrylic resin. The coated textile structure is heat-treated to obtain the objective composite sheet having excellent moisture-permeability and water-proofness.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

JP5-321148A

[Claim]

[Claim 1] A composite sheet consisting of a fibrous structure and a resin film, characterized in that a microcrystalline cellulose powder with a particle size of 50  $\mu\text{m}$  or less is contained in said resin film.

[0004]

[Means for solving the problem] The composite sheet that can achieve the object of this invention is a composite sheet consisting of a fibrous structure and a resin film, characterized in that a microcrystalline cellulose powder with a particle size of 50  $\mu\text{m}$  or less is contained in said resin film. The microcrystalline cellulose used in this invention is defined in an O. A. Batista's report described in Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 42, pages 502-507 (1950), and refers to the cellulose crystallite aggregate having substantially a constant polymerization degree obtained by acid hydrolysis or alkaline oxidative decomposition of cellulose such as linter, pulp and regenerated fibers.

[0005] For example, if cellulose is hydrolyzed using 2.5N hydrochloric acid at 105°C for 15 minutes, an acid insoluble residue having a certain polymerization degree that levels off is produced, and if it is washed and filtered, microcrystalline cellulose can be obtained. This can be explained as follows.

Hydrochloric acid penetrates into the non-crystal region weak in the interaction between cellulose molecular chains, for hydrolyzing into polysaccharides or glucoses, but since hydrochloric acid cannot act on the crystal region where the interaction between molecular chains is dense, said crystal region remains as the acid insoluble residue.

[0006] The particle size of the microcrystalline cellulose is 50  $\mu\text{m}$  or less. Preferred is 25  $\mu\text{m}$  or less, and a further preferred range is 5 to 15  $\mu\text{m}$ . If the particle size is more than 50  $\mu\text{m}$ , the resin film may have coating streaks, or a stable resin film cannot be formed. The amount of the microcrystalline cellulose powder is 1 wt% to 50 wt% based on the weight of the resin. A preferred range is 2 to 35 wt%, and a more preferred range is 5 to 15 wt%. If the amount is less than 1 wt%, it is difficult to achieve the object of this invention, and if it is more than 50 wt%, the strength and grade of the resin film are likely to decline.

[0007] The fibrous structure in this invention refers to a knitted fabric (two-way tricot is preferred), woven fabric, nonwoven fabric or the like, and examples of the component fibers include natural fibers such as cotton fibers, hemp fibers, wool fibers and silk fibers, synthetic fibers such as nylon fibers, polyester fibers and acrylic fibers, and mixed fibers thereof. The resins that can be used as desired for the resin film of this invention include polyurethane resin, acrylic

resin, silicone resin, polyvinyl alcohol resin, nylon resin, polyester resin, polycarbonate resin, fluorine resin, polyethylene resin, polypropylene resin, polyvinyl chloride resin, acrylonitrile-butadiene-styrene resin, melamine resin, etc. The solid content and viscosity of the resin are not especially limited if they allow the production of the resin film.

[0008] The thickness of the resin film is 5 to 50  $\mu\text{m}$ . A preferred range is 5 to 20  $\mu\text{m}$ . If the thickness is less than 5  $\mu\text{m}$ , the waterproof property becomes insufficient, and if it is more than 50  $\mu\text{m}$ , the look & taste, hardening and liquid permeability become unsatisfactory. For enhancing the peel strength between the fibrous structure and the resin film containing the microcrystalline cellulose powder, it is preferred to apply a resin not containing the microcrystalline cellulose powder, for forming a layer between them, and the resin can be selected from the above-enumerated resins. For enhancing the adhesiveness, it is preferred to add a curing agent, crosslinking agent, etc. The thickness of this resin layer is 5 to 20  $\mu\text{m}$ . A preferred range is 5 to 10  $\mu\text{m}$ .

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-321148

(43)公開日 平成5年(1993)12月7日

| (51)Int.Cl. <sup>5</sup> | 識別記号 | 庁内整理番号  | F I                      | 技術表示箇所 |
|--------------------------|------|---------|--------------------------|--------|
| D 0 6 M 15/05            |      |         |                          |        |
| // D 0 6 M 23/08         |      | 7199-3B | D 0 6 M 15/ 05<br>21/ 00 | Z      |
| 審査請求 未請求 請求項の数1(全 4 頁)   |      |         |                          |        |

|          |                 |         |   |
|----------|-----------------|---------|---|
| (21)出願番号 | 特願平4-117602     | (71)出願人 | 000139584<br>株式会社旭化成テキスタイル<br>東京都千代田区有楽町1丁目1番2号 |
| (22)出願日  | 平成4年(1992)5月11日 | (72)発明者 | 中川 幸夫<br>大阪府大阪市中央区南久宝寺町4-1-2<br>株式会社旭化成テキスタイル内  |
|          |                 | (72)発明者 | 原 博一<br>大阪府大阪市中央区南久宝寺町4-1-2<br>株式会社旭化成テキスタイル内   |
|          |                 | (74)代理人 | 弁理士 青木 朗 (外4名)                                  |

(54)【発明の名称】 複合シート

(57)【要約】

【目的】 パウダータッチの複合シートを提供する。

【構成】 繊維構造物と樹脂皮膜からなる複合シートにおいて、該樹脂皮膜中に粒子径50μm以下の微結晶セルローズ粉末を含有させることを特徴とする複合シートとなすことにより、パウダータッチの複合シートが得られる。

(2)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 繊維構造物と樹脂皮膜からなる複合シートにおいて、該樹脂皮膜中に粒子径50 $\mu$ m以下の微結晶セルロース粉末を含有させることを特徴とする複合シート。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、パウダータッチを有する透湿性と防水性を兼ね備えた複合シートに関する。

【0002】

【従来の技術】繊維構造物と樹脂皮膜からなる複合シートは、スポーツ衣料、カジュアルコート、雨具、オムツカバー等の透湿性と防水性を有する衣料として商品展開されているが、樹脂皮膜のためベタツキのあるウェットタッチなものになってしまう欠点を有する。この欠点を改良するために樹脂皮膜中にシリカ等のフィラーを添加することが提案されているが、ベタツキ改善には多量のフィラーの添加が必要となり、それに伴ない風合硬化や防水性等の物性低下を招く恐れがある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、風合硬化や物性低下を生じせしめず、ドライタッチというよりもより高級感のあるパウダータッチな複合シートを提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、繊維構造物と樹脂皮膜からなる複合シートにおいて、該樹脂皮膜中に粒子径50 $\mu$ m以下の微結晶セルロース粉末を含有させることを特徴とする複合シートによって達成される。本発明に用いる微結晶セルロースは、インダストリアル、アンド、エンジニアリング、ケミストリー第42巻第502頁から第507頁（1950年）に記載されているオー、エー、バチスタ氏の報文によって定義されているものであって、リンター、パルプ、再生繊維等のセルロースを酸加水分解またはアルカリ酸分解して得られる実質的に一定の重合度を有するセルロース微結晶子集合体である。

【0005】例えば、セルロースを2.5規定の塩酸で105℃、15分間加水分解処理するとレベル、オフした一定重合度を有する酸不溶残さを生成し、これを洗浄すると微結晶セルロースが得られる。これは、セルロース分子鎖間の相互作用の弱い非結晶領域に塩酸が浸透し、多糖類又は、グルコースにまで加水分解するが、分子鎖間相互作用が密な結晶領域には、塩酸が作用しないことによって、上記結晶領域は、酸不溶残さとして残るためである。

【0006】微結晶セルロースの粒子径は50 $\mu$ m以下、好ましくは25 $\mu$ m以下、より好ましくは5～15 $\mu$ mであり、50 $\mu$ mを越えると樹脂皮膜にコーティング筋が発生したりして、安定した樹脂皮膜が形成されな

い。又、微結晶セルロース粉末の添加量は、樹脂量に対して1wt%～50wt%、好ましくは2～35wt%、より好ましくは5～15wt%がよく、1wt%未満では本発明の目的が達成しにくく、50wt%を越えると樹脂皮膜の強度低下や品位低下を起こしやすい。

【0007】本発明でいう繊維構造物とは、編物（2ウェイトリコットが好ましい）、織物、不織布などであり、構成繊維としては綿、麻、羊毛、絹等の天然繊維、ナイロン、ポリエステル、アクリル等の合成繊維、またはそれらの混用であってもよい。本発明の樹脂皮膜とは、ポリウレタン系、アクリル系、シリコン系、ポリビニルアルコール系、ナイロン系、ポリエステル系、ポリカーボネート系、フッ素系、ポリエチレン系、ポリプロピレン系、ポリ塩化ビニル系、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン系、メラミン系の樹脂等を任意に用いることが出来る。樹脂の固形分及び粘度は樹脂皮膜の製造が可能な条件であればいかなるものでもよい。

【0008】樹脂皮膜の厚みは5～50 $\mu$ m、好ましくは5～20 $\mu$ mがよく、5 $\mu$ m未満では防水性が、50 $\mu$ mを越えると風合硬化や透湿性が問題となる。又、繊維構造物と微結晶セルロース粉末を含有した樹脂皮膜のばく離強度を向上させるために微結晶セルロース粉末を含有しない樹脂をその中間に塗布するのが好ましく、その樹脂は上記の樹脂の中から選択して使用すればよく、接着性向上のために硬化剤、架橋剤等の添加が好ましい。この樹脂層の厚みは5～20 $\mu$ m、好ましくは5～10 $\mu$ mがよい。

【0009】透湿性の樹脂皮膜を得るには、樹脂を溶解した樹脂溶液に発泡剤を添加し凝固時に発泡させたり、樹脂溶液に微粒子を添加し凝固時微粒子を樹脂の非溶媒で溶解抽出したり、樹脂溶液の溶媒を樹脂を溶解せずに溶媒と自由に混合する溶媒を用い抽出し気孔を形成する方法がある。又、樹脂に-SO<sub>3</sub>H、-SO<sub>3</sub>M（M：アルカリ金属または-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>）、-COOH、-COOM、-NH<sub>2</sub>、-CN、-OH、-NHCONH<sub>2</sub>等の親水基を導入すれば気孔を形成せしめ透湿性が得られる。又、本発明の樹脂には、通常使用されている各種添加剤例えば増粘剤、硬化剤、架橋剤、顔料、光沢付与剤、光安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤等を含有していてもよい。

【0010】本発明の繊維構造物と樹脂皮膜からなる複合シートを得る方法は、繊維構造物に直接樹脂溶液をデッピング又はコーティングして湿式または乾式凝固させる方法、予め離型紙に樹脂皮膜を形成後、接着剤を用いて繊維構造物と積層するラミネート法がある。コーティングする前に、フッ素系、シリコン系等の撥水剤で繊維構造物を前処理したり、カレンダー加工により表面を平滑にしたほうが風合、品位の面で好ましい。ラミネート法において用いる接着剤としては、ポリウレタン系、アクリル系、ナイロン系、エステル系、酢酸ビニル

系、塩化ビニル系、スチレン-ブタジエン系、アクリルニトリル-ブタジエン系、ポリビニルアルコール系、メラミン系、グリオキザール系樹脂等を種類以上組み合わせ用い、必要に応じて架橋剤、着色剤、増粘剤等を添加できる。

【0011】以下実施例により本発明を詳述する。尚、実施例に示した特性の測定法は下記の通り。

- ① 透湿性 JIS L-1099 A-1法
- ② 防水性 JIS L-1092 耐水度試験
- ③ 着用感 5名のモニターが着用時及び30分間ジョギングした時のベタツキ感を5段階評価した。5級はパウダータッチでベタツキ感なし、1級はベタツキが激しく極めて不快。

【0012】

【実施例】70dのナイロン66の平織物（経密度136本/インチ、緯密度104本/インチ）をフッ素系撥水剤（明成化学（株）製アサヒガードLS317）0.8%に浸漬、絞り率80%で絞った後150℃で2分間乾燥した。次に、ポリウレタン系樹脂（大日精化（株）製ハイムレンX3038）100部とMEK18部、トルエン18部、水50部、イソシアネート系架橋剤2部\*

＊を調合した溶液を樹脂溶液として、粒子径6μmの微結晶セルロース（旭化成工業（株）製アビセルPH-M06）を5wt%添加して調合したコーティング溶液を撥水処理した平織物の片面にナイフコーターでコーティングし、80℃で1分間乾燥後、120℃1分間熱処理した。塗布量は15g/m<sup>2</sup>であった。（第1層）

【0013】次いで、上記樹脂溶液に前記のフッ素系撥水剤を2部加えたものをコーティング溶液としてさらに第1層の上にナイフコーターでコーティングし、同様に乾燥、熱処理した。塗布量は15g/m<sup>2</sup>であった。

（第2層）

比較例として、樹脂溶液に微結晶セルロースを添加せずコーティングして第1層を形成した以外は実施例同様にして複合シートを作成した。実施例の透湿性、防水性は各々8600と4200で、着用感着用時は5級、ジョギング後は4級を示したのに対して、比較例は各々3800、1600で着用感着用時3級、ジョギング後1級の着用感であった。

【0014】

【発明の効果】本発明によれば、透湿性、防水性が格段に向上したパウダータッチの複合シートが提供出来る。

【手続補正書】

【提出日】平成5年1月19日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正内容】

【0006】本発明に用いる微結晶セルロースは、微結晶セルロースの不定形な二次凝集体である「粉末グレード」と、コロイドサイズの微結晶セルロースの表面を水溶性高分子例えばカルボキシメチルセルロースのナトリウム塩を用いて特殊な方法でコーティングした後、乾燥して得られる「コロイダルグレード」がある。前者は微結晶セルロースが水素結合により二次凝集したもので非繊維状の多孔性粒子であり、又、後者は構成する微結晶セルロースの一次粒子（1ミクロン以下の微細な棒軸状微結晶）の表面を水溶性高分子でコーティングすることによって微結晶セルロース同志の水素結合を防ぎ、水とコロイド分散性を改善したものである。微結晶セルロースの粒子径は50μm以下、好ましくは25μm以下、より好ましくは5～15μmであり、50μmを越えると樹脂皮膜にコーティング筋が発生したりして、安定した樹脂皮膜が形成されない。又、微結晶セルロース粉末の添加量は、樹脂量に対して1wt%～50wt%、好ましくは2～35wt%、より好ましくは5～15wt%がよく、1wt%未満では本発明の目的が達成しにくく、50wt%を越えると樹脂皮膜の強度低下や品位低下を起

こしやすい。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正内容】

【0007】本発明でいう繊維構造物とは、編物（2ウエイトリコットが好ましい）、織物、不織布などであり、構成繊維としては綿、麻、羊毛、絹等の天然繊維、ナイロン、ポリエステル、アクリル等の合成繊維、またはそれらの混用であってもよい。本発明の樹脂皮膜とは、ポリウレタン系、アクリル系、シリコン系、ポリビニルアルコール系、ナイロン系、ポリエステル系、ポリカーボネート系、フッ素系、ポリエチレン系、ポリプロピレン系、ポリ塩化ビニル系、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン系、メラミン系の樹脂等を任意に用いることが出来る。樹脂の固形分及び粘度は樹脂皮膜の製造が可能な条件であればいかなるものでもよい。本発明においては、非晶性ポリカーボネート系ウレタン特に非晶性ポリカーボネート系ウレタンとフッ素系ラクトンエステル系ウレタンを組み合わせたものが耐久性の面から好ましく、又、透湿性多孔質樹脂皮膜と透湿性無孔質樹脂皮膜とを積層したいわゆる高耐水圧タイプにおいて、微結晶セルロースを透湿性多孔質樹脂皮膜に含有させて、さらには透湿性無孔質樹脂皮膜にも含有せしめ、高耐水圧タイプにおいて不足していた高透湿性が付

(4)

特開平5-321148

与できるので好ましい。